

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-214139

(43) 公開日 平成5年(1993)8月24日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 J 7/12  
// C 0 8 L 23:14

識別記号 庁内整理番号  
C E S A 7258-4F  
7107-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21) 出願番号 特願平4-19107

(22) 出願日 平成4年(1992)2月4日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 伊藤 一男

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭  
和電工株式会社川崎樹脂研究所内

(72) 発明者 中山 隆

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭  
和電工株式会社川崎樹脂研究所内

(72) 発明者 田島 功一

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭  
和電工株式会社川崎樹脂研究所内

(74) 代理人 弁理士 寺田 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン系樹脂成形物の表面改質法

(57) 【要約】

【目的】 プロピレン系樹脂成形物表面の塗装性、接着性等を向上させる。

【構成】 不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフトしたプロピレン系樹脂成形物表面を官能性アジリジンで処理してプロピレン系樹脂成形物の表面を改質する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が0.1~10重量%グラフトしたプロピレン系樹脂の成形物の表面を官能性アジリジンにより処理することを特徴とするプロピレン系樹脂成形物の表面改質法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はプロピレン系樹脂成形物の表面改質法に関する。さらに詳しくは特定の処理によりプロピレン系樹脂成形物の表面エネルギーを高め、それにより塗装性、接着性に優れた成形体表面とする表面改質法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 プロピレン系樹脂は表面エネルギーが極めて低いため塗装および接着性が極めて悪いという欠点がある。プロピレン系樹脂の該欠点を改良するという観点から成形物の表面を(1)薬品酸化法(例えば特公表3-503655)、(2)放射線グラフト重合法(例えば特開昭61-233024)、(3)紫外線前照射方法、(4)プラズマ処理方法(例えば特開昭59-98140、61-228029)等により該表面を処理し改質する方法が提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、薬品酸化方法は成形物表面をクロム酸等で酸化処理し、その表面を官能性アジリジン等で処理する方法であるが、使用する薬品の廃液処理を必要とするという問題がある。アクリル酸、アクリル酸エステル等の親水性モノマーを成形物表面に塗布し、その後 $\gamma$ 線を用いてグラフトさせる方法をはじめとする放射線グラフト重合方法は処理速度が遅く経済性に問題がある。紫外線前照射方法ではプロピレン系樹脂の劣化を招くばかりでなく、改質された表面が時間の経過と共に失効するという欠点がある。プラズマ処理方法は安定した品質のものが得られにくいという問題に加えて高価な装置を用いるため経済性にも問題がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは上記の問題点を解決すべくプロピレン系樹脂の表面改質法について、特に前記のアジリジン処理の前処理としての酸化処理に代る方法について鋭意検討をした結果本発明を完成した。すなわち、本発明は $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が0.1~10重量%グラフトしたプロピレン系樹脂の成形物の表面を官能性アジリジンにより処理することを特徴とするプロピレン系樹脂成形物の表面改質法である。以下本発明を具体的に説明する。

【0005】 (A)  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物がグラフトしたプロピ

レン系樹脂(以下グラフトPPと云う)。

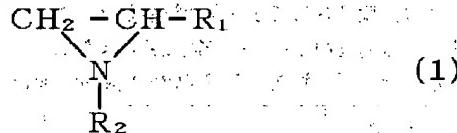
本発明に用いられるグラフトPPは $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が0.1~10重量%グラフトしたものである。グラフト量が0.1重量%未満では官能性アジリジンで処理した後の表面改質効果が少なく、塗装性、接着性が低下する。また10重量%を超えるとグラフトPP成形物の機械的特性が著しく低下する。

【0006】 グラフトPPの主鎖となるプロピレン系樹脂としては例えば立体規則性ポリプロピレン、アタクチックポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体、ポリプロピレン主体のポリエチレンとのブレンド物、プロピレンと $\alpha$ -オレフィン共重合体等が挙げられる。

$\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸等およびその酸無水物等が挙げられる。グラフトPPはPPとこれらの酸あるいはその無水物をパンパリーミキサー、ニーダー、ロールミルおよびスクリュー式押出機のごとき混練機を用いて溶融混練により得られる。

【0007】 (B) 官能性アジリジンは式(1)で示される。式中R<sub>1</sub>は水素又は1~10個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてR<sub>2</sub>は1~10個の炭素原子を有するアルキル基又は1又は2個の追加のアジリジン基、メラミン基、又は-P=O基により置換される1~10個の炭素原子を有するアルキル基である。

## 【化1】



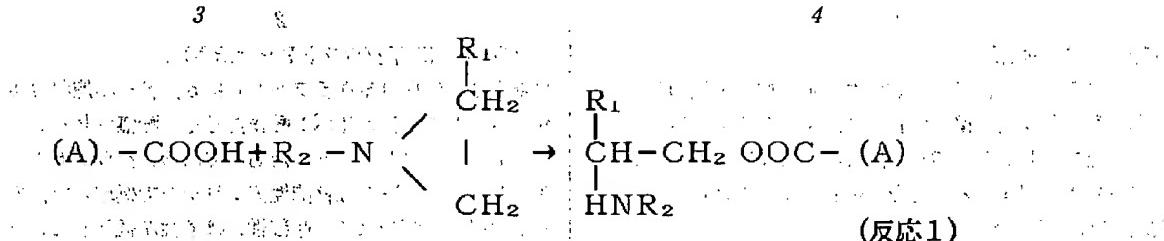
## 【0008】 (C) 表面改質処理方法

官能性アジリジン(B)による成形物(A)の表面改質処理は活性水素基を持たない有機溶媒、例えばケトンおよびエーテルに(B)を溶解した混合溶液中に成形体を浸漬して行なうかあるいは溶媒を用いないで直接(B)に浸漬して行なう。処理時間は一般的に短く、30秒~30分、好ましくは30秒~5分である。処理温度は20℃~90℃、好ましくは20℃~50℃の間である。本発明により改質処理された成形物をポリウレタン系塗料等で塗装する場合、塗装前に通常用いられる1,1,1-トリクロロエタン処理及びプライマー処理の一方又は双方を施さなくても十分な塗膜の接着強度が得られる。

## 【0009】

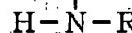
【作用】 (A)と(B)の化合物との間の反応は複素環の開環を通して起こる。そのような反応の例は次の通りである。

## 【化2】



反応1において

【化3】



および/または  $-\text{CH}_2\text{OOC}-$  が表面の親水性を高める官能基と考えられ、これにより塗装性、接着性等の向上がみられるものと考える。

【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。尚、実施例において塗装性、接着性の評価として2液型のポリウレタン系塗料（日本ビーケミカル社製、商品名 R 271 ピュアホワイト）を膜厚  $50 \mu\text{m} \sim 60 \mu\text{m}$  の範囲になるようにスプレーガンを用いて塗布し、塗膜形成後、1 cm幅の筋を入れ引張り速度  $50 \text{ m}/\text{min}$  の条件下で  $180^\circ$  ピーリング強度を測定した。

(実施例1) 無水マレイン酸が  $1.0$  重量%グラフトしたプロピレン単独重合体の射出成形物 ( $1.20 \times 1.20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm t}$ ) をアセトンにより  $1:1$  の体積比に希釈された三官能アルジリジン（日本触媒社製、商品名 PZ-33）により温度  $25^\circ\text{C}$  で  $50$  秒間浸漬した。次にアセトンにより  $1$  分間洗浄した。その後風乾により成形物の乾燥を行なった。得られた処理成形物の接触角、\*

\* 塗装性の結果を表1にまとめた。

【0011】(実施例2) 実施例1で無水マレイン酸  $3.5$  重量%グラフトしたプロピレン単独重合体を用いた以外は実施例1と同じ方法とした。

【0012】(実施例3) 実施例1でプロピレン単独重合体をエチレン含有量  $5$  重量%のエチレン-プロピレンランダム共重合体を用いた以外は実施例1と同じ方法とした。

【0013】(実施例4) 実施例1において無水マレイン酸をアクリル酸にした以外は実施例1と同じ方法とした。

【0014】(比較例1) 実施例1において無水マレイン酸グラフトプロピレン単独共重合体をプロピレン単独重合体にした以外は実施例1と同じ方法とした。

【0015】(比較例2) 実施例1において三官能アルジリジン処理を施さなかった以外は実施例1と同じ方法とした。

【0016】(比較例3) 実施例1において無水マレイン酸  $1.0$  重量%グラフトしたプロピレン単独重合体を無水マレイン酸  $0.02$  重量%グラフトしたプロピレン単独共重合体にした以外は実施例1と同じ方法とした。

【0017】(比較例4) 実施例1において無水マレイン酸  $1.0$  重量%グラフトしたプロピレン単独重合体を無水マレイン酸  $0.02$  重量%グラフトしたプロピレン単独共重合体にした以外は実施例1と同じ方法とした。

【表1】

実施例 および 比較例	接触角/度	ピーリング強度/ $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$
実施例1	65	820
〃 2	60	870
〃 3	62	1020
〃 4	70	780
比較例1	95	0
〃 2	93	0
〃 3	90	100

【0018】

【発明の効果】本発明の方法はプロピレン系樹脂の表面

を従来の技術に比較して簡便にかつ安価に改質し、塗装性、接着性等を向上させるという効果を有する。

## フロントページの続き

(72)発明者 青木 隆明

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭  
和電工株式会社川崎樹脂研究所内